ZUR

QUANTITATIVEN BESTIMMUNG DES WISMUTS

DURCH ELEKTROLYSE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 4. DEZEMBER 1899

VON

KARL WIMMENAUER

AUS

MÜHLHEIM a. d. RUHR.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

DARMSTADT.

H. UHDE'S WERK- UND ACCIDENZDRUCKEREI.

1900.

Meinem Vater

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549806_0031

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1897/98 im technologischen Institut der Universität Würzburg auf Anregung des Herrn Professor Medicus begonnen, während des Sommersemesters 1898 daselbst und des Wintersemesters 1898/99 im elektrochemischen Institut des Herrn Professor Dieffenbach an der technischen Hochschule in Darmstadt fortgesetzt und im Sommersemester 1899 dort beendigt.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. L. MEDICUS

für das mir erwiesene Wohlwollen und die mir stets freundlichst gewährte Förderung und Unterstützung, sowie dem

Herrn Professor Dr. DIEFFENBACH

für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit welcher er die Fortführung dieser Arbeit in seinem Institut mir ermöglichte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

I. Einleitung.

In den Handbüchern für die quantitative elektrolytische Bestimmung der Metalle[1]) finden sich von Vorschriften zur Bestimmung des Wismuts nur sehr wenige zur Anwendung empfohlen. Manche Autoren verzichten überhaupt auf die Angabe irgend welcher Methoden; so sagt Classen in der letzten Auflage seiner quantitativen Analyse durch Elektrolyse: „Wismut in dichter, metallischer Form quantitativ niederzuschlagen, ist bislang noch nicht gelungen. Es fällt aus allen Verbindungen mehr oder weniger schwammartig, sodass auf Wiedergabe der Vorschriften verschiedener Autoren verzichtet werden muss."

Andere[2]) entscheiden sich für die Vortmann'sche Amalgammethode[3]), nach welcher das Wismut zusammen mit Quecksilber als Amalgam ausgeschieden und gewogen wird. Dabei muss das Quecksilber dem Wismut wenigstens um das Vierfache an Gewicht überlegen sein, wenn ein brauchbares Amalgam erhalten werden soll. Das Quecksilber wird als Oxyd oder als Chlorid gewogen, gelöst und der Wismutsalzlösung zugefügt. Nach beendeter Fällung wird die berechnete Menge des Quecksilbers vom Gesamtgewichte des Amalgams abgezogen. Die Differenz wird als Gewicht des gefundenen Wismuts angenommen.

Es liegt auf der Hand, dass diese indirekte Bestimmungsweise bedeutende Fehlerquellen enthalten muss und den Hauptvorzug der elektrolytischen vor den anderen analytischen Methoden gar nicht zur Geltung kommen lässt, nämlich den, dass sie gestatten, das Metall als solches zur Wägung zu bringen. Es wäre deshalb sehr wünschenswert, eine brauchbare direkte Bestimmungsmethode für das Wismut ausfindig zu machen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Medicus in Würzburg unterzog ich mich daher der Aufgabe, die wichtigsten von den in der Litteratur veröffentlichten Methoden zur direkten elektrolytischen Wismutbestimmung einer eingehenden Prüfung zu unterziehen und den Versuch zu machen,

[1]) Benutzt werden: A. Classen, quant. Analyse durch Elektrolyse, B. Neumann, Theorie und Praxis d. Elektrolyse, Fr. Peters, angew. Elektroch. F. B. Ahrens, Handb. d. Elektroch. und der Elektrochemikerkalender.

[2]) vgl. Peters, ang. El. II. 2 p. 178 u. Neumann, Th. u. Pr. d. El. S. 158.

[3]) Berl. Ber. Bd. 24 p. 2759.

ob nicht doch durch geeignete Abänderungen der Versuchsbedingungen die Wismutelektrolyse einer allgemeineren Anwendung als bisher zugänglich gemacht werden könne.

Bei der Beurteilung der elektrolytischen Methoden ging ich von folgenden Gesichtspunkten aus:

1. Das Ausgangsmaterial für die Elektrolyse muss in gut wägbarer und reiner Form vorhanden sein.

2. Die Lösung muss ohne Umstände und Schwierigkeiten herzustellen sein.

3. Die Elektrolyse soll mit den allgemein üblichen Mitteln und Apparaten ausgeführt werden können.

4. Die Analyse soll in möglichst kurzer Zeit, längstens aber während eines Tages zu Ende geführt werden können.

5. Der Metallniederschlag soll ohne Verluste auswaschbar sein.

6. Die anzuwendenden Mengen des Wismuts sollen nicht zu gering sein und im allgemeinen nicht weniger als 0,1 g betragen.

Als **Ausgangsmaterialien** kommen eigentlich nur zwei Wismutverbindungen in Betracht, nämlich das Nitrat, $Bi(NO_3)_3$, $5H_2O$ mit 42,91% Bi und das Oxyd, Bi_2O_3 mit 89,65% Bi. Das Oxyd ist dem Nitrat vorzuziehen, weil es in sehr reiner und beständiger Form erhältlich ist. Man stellt es am besten durch Glühen des reinen basischen Nitrats dar.

Als **Stromquellen** benutzte ich ausschliesslich Akkumulatoren.

Da bei der Elektrolyse der Wismutsalze meist mit sehr geringen Stromstärken gearbeitet wird und die richtige Stromstärke sorgfältig eingehalten werden muss, so sind genaue **Messinstrumente** erforderlich, welche das Ablesen von 0,01 Ampère noch gestatten. Ich benutzte Präcisionsinstrumente von Siemens und Halske und Normalinstrumente von Hartmann und Braun.

Als **Einschaltwiderstände** eignen sich der schwachen Ströme wegen die sonst gebräuchlichen Drahtrheostaten nicht. Am zweckmässigsten habe ich einen einfachen Wasserwiderstand gefunden, der aus einem Glastrog mit verschiebbaren Bleiblechen bestand. Der Glastrog wurde gefüllt mit Wasser, das durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert worden war. Durch Verschieben der Bleiplatten gegeneinander lässt sich die Stromstärke genau und sicher regulieren.

Die Ausführung der Analysen fand in dem bekannten Classen'schen Apparat statt, dessen **Kathoden**schale etwa 200 ccm fasste. Als **Anode** verwandte ich zuerst eine Platindrahtspirale von 10 qcm Oberfläche, bei späteren Versuchen eine durchbrochene Eimerelektrode mit einer Gesamtoberfläche von etwa 70 Quadratcentimetern.

Mittelst einer kleinen Wasserturbine konnte die Anode in **Rotation** versetzt werden.

Beim **Erwärmen** des Elektrolyten während der Analysen durch einen Mikrobrenner wurde die Platinschale durch ein untergelegtes Asbestpapier geschützt.

Während der Elektrolyse wurde die Schale mlt einer kreisrunden Glasscheibe bedeckt, welche einen bis zu ihrem Mittelpunkte reichenden ca. 1 cm breiten Einschnitt besass. Hierdurch wurde es ermöglicht, dass ein passend aufgehängtes **Thermometer** während der ganzen Dauer der Elektrolyse in dem Elektrolyten eingetaucht gelassen werden konnte.

Das **Ende** der Elektrolyse wurde durch Prüfen eines herausgenommenen Tropfens der Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser erkannt.

Nachdem alles Wismut ausgefällt war, wurde mittelst eines Hebers unter fortwährendem Zufliessenlassen reinen Wassers ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, mit Alkohol, dann mit Aether nachgespült und die Schale über einer ganz kleinen Bunsenflamme vorsichtig bis zur völligen Verdunstung des Aethers schwach erwärmt, erkalten gelassen und gewogen.

Um die Schale wieder gebrauchsfertig zu machen, wurde der Metallniederschlag in konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Schale ausgespült, getrocknet und über der etwas rauschenden Flamme eines Teclubrenners sorgfältig ausgeglüht. Dieses Ausglühen ist vor jedesmaligem Gebrauch der Schale vorzunehmen, weil sonst kein gleichmässiger Metallüberzug erhalten werden kann.

Die Wismutelektrolyse lässt sich in der gewöhnlichen blanken Classenschale ausführen, jedoch ist eine mattierte Schale vorzuziehen, weil in einer solchen das abgeschiedene Metall besser haftet und sich gleichmässiger verteilt als in der blanken Schale.

Die Anode ist genau zu centrieren, weil sich sonst leicht dunkle Stellen im Niederschlag bilden, an denen das Metall sich weniger dicht abscheidet. Derselbe Uebelstand tritt auf, wenn die Kathode mit ihrer Unterlage keinen gleichmässigen Kontakt hat.

II. Hauptteil.

Von denjenigen Metallen, deren Nachweis durch Elektrolyse schon früh gelungen ist, ist das Wismut eines der ersten.

Im Jahre 1840 wies Cozzi[1]) in tierischen Flüssigkeiten ausser Kupfer, Blei, Antimon und Silber auch Wismut nach, mittelst einer galvanischen Kette, welche aus einem Gold- und einem Zinkblatte bestand.

1862 beschrieb Niclès[2]) eine Methode zur Auffindung derselben Metalle und 1865 Luckow[3]) den Nachweis von Silber und Wismut.

Quantitative Bestimmungen finden sich erst später, obgleich schon 1856 die Principien der quantitativen Elektrolyse von Magnus[4]) klar ausgesprochen worden waren.

Im Jahre 1880 brachte die Berg- und Hüttenmännische Zeitung[5]) einen Aufsatz von Ludwig Schucht, in welchem dieser eine Uebersicht über das Verhalten der Metalle bei der Elektrolyse giebt.

Unter denjenigen Metallen, deren quantitative Bestimmung als möglich bezeichnet wird, findet sich zwar das Wismut noch nicht aufgeführt, jedoch enthalten Schuchts Mitteilungen zum ersten Male etwas Näheres über das Verhalten des Wismuts bei der Elektrolyse, z. B. dass es aus saurer und alkalischer Lösung teils als Metall, teils als Superoxyd erhalten werden könne, dass das Superoxyd im Gegensatz zu dem des Bleies, des Silbers und des Thalliums nur allmählich sich bilde, dass in saurer Lösung viel, in alkalischer wenig Superoxyd gebildet werde etc.

Von dem Zeitpunkte dieser Veröffentlichung datiert eine ganze Reihe von Versuchen zur quantitativen Bestimmung des Wismuts durch Elektrolyse, von denen die wichtigsten hier besprochen werden sollen.

Schon in dem der Luckow'schen Veröffentlichung folgenden Jahre sehen wir Classen und Reiss gemeinschaftlich bemüht, die

---

[1]) Arch. delle sciente med. fis 50, Sem. II, p. 208.

[2]) Kopp u. Will, Jahresber. f. 1862, pag. 610.

[3]) Dinglers Polyt. Journ. 1865, 177, p. 231 u. 178, p. 42.

[4]) Ber. d. kgl. Akad. Wissensch. Berlin 1856, p. 158 u. Pogg. Anal. Phys. Chem. 102, p. 1—54, vgl. überhaupt Ahrens, Handb. d. El., p. 221—223.

[5]) Band 39, p. 121.

Schwierigkeiten, welche die elektrolytische Bestimmung des Wismuts bietet, zu überwinden; nach mannigfachen Versuchen mit verschiedenen Lösungen berichten sie[1]), dass es ihnen gelungen sei, die Analyse quantitativ durchzuführen. Jedoch entbehrt die von ihnen angegebene Methode noch sehr der Sicherheit, weil, wie aus ihrem Bericht hervorgeht, sich zuweilen beim Auswaschen Metallteilchen von dem Niederschlag ablösen, welche auf gewogenem Filter gesammelt und besonders bestimmt werden müssen.

Zu ihren Versuchen wandten Classen und Reiss eine „mit einem ziemlichen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon versetzte salpetersaure Wismutlösung" an. Ueber Stromstärke, Stromquellen, Temperatur und Dauer der Analyse machen sie keinerlei Angaben. Ich habe gefunden, dass Mengen bis 0,2 g Wismut in sechs bis acht Stunden bei einer Stromstärke von 0,03 bis 0,05 Ampère[2]) und einer Spannung von 2 Volt vollständig ausgefällt werden können. Als günstigste Temperatur habe ich 50° festgesfellt.

Erwärmt man auf eine höhere Temperatur, so beginnt sich der Niederschlag stellenweise wieder zu lösen, und bei niederer Temperatur muss man, um einen einigermassen festen Niederschlag zu erhalten, die Stromstärke so gering wählen, dass die Analyse bis zu 24 Stunden und länger dauert.

Dass bei Gegenwart von überschüssigem Ammonoxalat zeitweise Superoxyd auftritt, habe ich entgegen den Erfahrungen von Classen und Reiss nicht beobachten können.

Was die Beschaffenheit des Metallniederschlags anbetrifft, so habe auch ich häufig derart schwammige Ausscheidungen erhalten, dass beim Auswaschen durch Losreissen von Metallteilchen Verluste eintraten und das erhaltene Wismut nur unter besonderen Kautelen zur Wägung gebracht werden konnte. Die Methode ist daher als ungeeignet anzusehen.

Zwei Jahre später (1883) traten zwei amerikanische Forscher, N. Whiley Thomas und Edgar F. Smith[3]) mit verschiedenen Vorschlägen an die Öffentlichkeit, die aber, in unserer deutschen Fachlitteratur wenigstens, wenig Beachtung fanden. Die erste von ihnen vorgeschlagene Methode ist die, Wismut aus einer Lösung in Schwefelsäure abzuscheiden. Über die Stromverhältnisse ist nur angegeben, dass eine dreizellige, ein Liter fassende Bichromatbatterie benutzt worden sei. Über die Herstellung der

[1]) Berl. Ber. 14, pag. 1626 (1881).
[2]) vgl. Wieland, Berl. Ber. 17, p. 1612.
[3]) Americ. chem. journ. 5, p. 114.

Lösung heisst es in der Vorschrift von Thomas und Smith: „Eine abgewogene Menge von Bi_2O_3 wurde in ca. 1 ccm koncentrierter Schwefelsäure gelöst und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser Lösung enthielten 0,0358 g Wismut". Trotz vieler Versuche ist es mir nicht gelungen, Wismutoxyd mit auch nur annähernd der angegebenen Menge koncentrierter Schwefelsäure in Lösung zu bringen, auch nicht durch mehrtägiges Kochen. Eine spätere Veröffentlichung von Edgar F. Smith und E. B. Knerr[1]) (1886) bringt auch keine näheren Angaben über die Herstellung der Sulfatlösung; es ist dort nur gesagt, dass die Verfasser die Versuche von Thomas und Smith geprüft und bestätigt gefunden hätten, dass Wismut aus schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart freier Schwefelsäure vollständig und schnell ausgefällt werden könne.

Dagegen machen Smith und Knerr Angaben über Dauer, Stromstärke und Temperatur. Sie fällten in einem kleinen Platintiegel mit einem Flüssigkeitsvolumen von 25 ccm bei 0,07 Ampère Mengen von ca. 0,02 g Wismut in $1^1/_2$ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur vollständig aus. Bei anderen Versuchen mit geringeren Mengen, 0,004 bis 0,008 g Wismut, wandten sie Stromstärken bis zu 0,4 Ampère an.

Über die Beschaffenheit des ausgeschiedenen Wismuts geben weder Thomas und Smith noch Smith und Knerr etwas an.

Um das Verhalten des Wismuts bei der Elektrolyse seines Sulfates festzustellen, bereitete ich nach einer von Fresenius gegebenen Vorschrift[2]) eine Wismutsulfatlösung, indem ich eine abgewogene Menge Wismutoxyd in Salpetersäure löste, unter Zusatz von etwas konc. Schwefelsäure eindampfte und die zurückbleibende syrupdicke Masse in verdünnter Schwefelsäure auflöste; die so erhaltene Lösung zersetzt sich erst nach längerem Stehen unter Bildung basischer Salze.

Meine mit dieser Wismutsulfatlösung angestellten Versuche hatten wesentlich andere Resultate als die von den oben genannten Autoren angegebenen; insbesondere war das bezüglich der Dauer der Elektrolyse der Fall.

Während z. B. Thomas und Smith 0,0358 g Wismut in drei Stunden ausfällten, dauerte ein von mir unter den gleichen Verhältnissen — soweit dies bei den ungenügenden Angaben dieser Forscher möglich war — angestellter Versuch vierund-

[1]) Americ. chem. journ. 8, p. 206.

[2]) Fresenius, Qualitative Analyse, 15. Aufl., p. 182.

zwanzig Stunden. Erst bei höherer Temperatur, bei 45 bis 50°, ging die Fällung schneller vor sich. Es wurden bei 0,02 Ampère 0,0570 g Wismut in fünf Stunden fest und mit dunkelgrauer Farbe ausgeschieden. Bei mehr als 0,05 Ampère erhielt ich stets lockere und schwammige Abscheidungen. Desgleichen fielen grössere Mengen als etwa 0,05 g Wismut auch bei geringen Stromstärken gegen Ende der Analyse stets locker und in unbrauchbarer Form aus.

Superoxydbildung wurde in keinem Falle beobachtet.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass diese Methode in der Form, wie sie Thomas, Smith und Knerr vorgeschlagen haben, wegen der Schwierigkeiten, welche ihre Ausführung bietet, kaum brauchbar ist, und ferner, dass überhaupt die Verwendung von Schwefelsäure bei der Elektrolyse des Wismuts als unzweckmässig erscheint, weil dabei nur geringe Mengen des Metalls festhaftend ausgeschieden werden können und die Analyse nach Smith und Knerr anstatt in der gebräuchlichen Classenschale in einem kleinen Platintiegel vorgenommen werden muss.

Versuche mit Wismutsulfatlösungen bei Gegenwart von freier Schwefelsäure.

angewandt g	gefunden g	Volum ccm	H_2SO_4 ccm	Temp. °	Stromst. Amp	Dauer St'den.	Ndrschlg. Qualität	Diff. %
0,0358	0,0358	25?	1	20?	—	3	—	0,03*)
0,0229	0,0229	25	1	20?	0,08	1½	—	0,03*)
0,0282	—	25	1	20	0,02	24	fest	—
0,0330	0,0326	150	1	20	0,02	28	fest	— 1,3
0,0592	0,0570	25	1	50	0,02	4¾	fest	— 3,5
0,0516	—	150	1	50	0,03	—	schwamm.	—
0,0577	—	150	ca. 10	50	0,03	—	schwamm.	—

*) Die erste Analyse ist von Thomas und Smith, die zweite von Smith und Knerr ausgeführt und zum Vergleich beigefügt.

Nach einer zweiten Methode fällen Thomas und Smith Wismut aus einer alkalisch gemachten Citratlösung. Ihren Angaben gemäss wird „Wismuthydroxyd in koncentrierter Citronensäure gelöst und die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht." „Die Menge des metallischen Wismuts in der Lösung war bekannt und dann wurden bestimmte Mengen der Lösung elektrolysiert". In drei Stunden wurden 0,0358 g *Bi* vollständig aus-

gefällt, bei einem Strom, welchen „zwei Bichromatzellen“ lieferten.

Auch bei dieser Methode besteht die Schwierigkeit, dass eine Lösung einer vorher abgewogenen Menge der Wismutverbindung nicht herzustellen ist, weil getrocknetes Wismuthydroxyd in Citronensäure schwer löslich ist. Man muss deshalb mit empirischen Lösungen arbeiten oder den Wismutgehalt zur Kontrolle auf anderem Wege feststellen. Dieser Sinn scheint auch in den Worten der oben angeführten Vorschrift: „die Menge des metallischen Wismuts in der Lösung war bekannt“, zu liegen.

Ein fernerer Übelstand bei dieser Methode ist das starke Auftreten von Superoxyd an der Anode, welches im Laufe der Analyse nicht wieder verschwindet, mithin die Bestimmung des Wismuts unmöglich macht.

NB. Nach meinen Erfahrungen tritt überhaupt in alkalischen und auch ammoniakalischen Lösungen das Wismutsuperoxyd in stärkerem Masse auf als in sauren Lösungen, während Schucht[1]) gerade umgekehrt angiebt, dass in sauren Lösungen viel, in alkalischen wenig Superoxyd sich bilde.

Ferner war bei Versuchen, die ich mit empirischen Lösungen unter Variierung von Temperatur und Alkaligehalt anstellte, der Metallniederschlag stets schwarz und locker, also unbrauchbar. Nur bei ganz geringen Mengen von Wismut, wie sie Thomas und Smith anwandten, 0,03 bis 0,04 g, liessen sich einigermassen gute Niederschläge erhalten. Im ganzen muss jedoch auch diese Methode in der angegebenen Form als zur allgemeinen Anwendung ungeeignet bezeichnet werden.

Versuche mit alkalisch gemachten Wismutcitratlösungen.

angewandt g	gefunden g	Temp. °	Stromst. Amp.	Dauer St'den.	Ndrschlg. Qualität	Superoxyd	Diff. %
0,0356	0,0358	20	—	3	fest	keins	+0,6*)
0,0549	—	20	0,05	—	schwammig	viel	
0,0382	—	20	0,05	8	schwammig	keins	
0,0382	—	45	0,05	—	schwammig	viel	
0,0549	—	20	0,03	—	schwammig	sehr viel	

*) Die erste der angeführten Analysen ist den Beleganalysen von Thomas und Smith entnommen.

[1]) Berg- u. Hüttenmänn. Zeitschr. 39, p. 121 und Zeitschr. f. anal. Chemie 22 (1883)

Der dritte Vorschlag endlich, den Thomas und Smith machen, ist der, eine weinsaure, mit Natronlauge alkalisch gemachte und wieder mit Citronensäure angesäuerte Wismutlösung zu verwenden. Aus dieser Lösung sollen in der Kälte 0,0357 g Wismut in $2^1/_2$ Stunden ausfallen.

Als Stromquellen werden wieder „zwei Bichromatzellen" angegeben, während über die Stromstärke näheres nicht gesagt ist. Erwärmen soll die Fällung nicht beschleunigen und Superoxyd zwar zeitweise auftreten, aber während der Elektrolyse wieder verschwinden.

Nach der von Thomas und Smith angegebenen Vorschrift löste ich Wismutoxyd in Weinsäure, machte mit Natronlauge alkalisch und säuerte mit Citronensäure an. Hierbei erhielt ich meistens eine klare Lösung, welche ich auf 150 ccm verdünnte und einem Strome von 0,01 bis 0,05 Amp. aussetzte. Die Spannung betrug wie bei den früheren Versuchen zwei Volt.

Die Versuche fielen insofern günstiger aus als bei den beiden früheren Versuchen, als kein Superoxyd an der Anode auftrat. Der Metallniederschlag war jedoch bei Zimmertemperatur selbst bei Anwendung ganz geringer Mengen stets schwarz und schwammig. Erwärmen auf ca. 50^0 hatte bei meinen Versuchen auf die Beschaffenheit des Niederschlags einen günstigen Einfluss, sodass bei Strömen von 0,03 Ampère brauchbare Ausscheidungen erzielt werden konnten.

Wismutoxyd in Weinsäure zu lösen, gelingt, wie oben angedeutet, nicht leicht. Hierin sowie in der Notwendigkeit, die geringe Stromstärke mit peinlicher Genauigkeit einzuhalten, liegt die hauptsächliche Schwäche der Methode, welche mithin zur Ausführung nicht empfohlen werden kann, was auch in den mir zugänglichen Handbüchern für Elektroanalyse nirgend geschehen ist.

Um die Schwierigkeiten der Lösung von Wismutoxyd in Weinsäure zu umgehen, benutzte ich bei meinen nachfolgend aufgeführten Versuchen festes Wismuttartrat, das in kalter Natronlauge leicht löslich ist, jedoch nicht den berechneten Wismutgehalt besitzt. Daher wurden viel zu hohe Werte für das gefundene Wismut erhalten.

Versuche mit alkalisch gemachten und mit Citronensäure wieder angesäuerten Wismuttartratlösungen.

angewandt g	gefunden g	Stromst. Amp.	Dauer St'den.	Temp. °	Ndrschlg. Besch.	Superoxyd	Diff. %
0,0356	0,03564	—	$2^1/_2$	20	—	verschwind.	+0,1*)
0,0359	—	0,03	–	20	schwammig	keins	—
0,0374	0,0359	0,02	$3^1/_2$	55	fest	keins	— 5,5
0,0507	0,0547	0,03	$2^1/_2$	55	locker	keins	+ 8,0
0,1260	0,1354	0,03	5	55	fest	keins	+ 7,0
0,1602	—	0,06	$6^1/_2$	20	locker	keins	—

*) Die in der ersten Reihe wiedergegebenen Zahlen stellen die Mittelwerte der Beleganalysen von Thomas und Smith dar.

In demselben Jahre, in welchem die drei zuletzt besprochenen Methoden veröffentlicht worden waren, trat Classen in Gemeinschaft mit Ludwig und Eliasberg[1]) mit einem neuen Vorschlag hervor. Auf den früheren Versuchen von Classen und Reiss (vgl. S. 7) fussend, wandten sie wiederum die Oxalsäure an in Form ihres Wismutammondoppelsalzes. Nach ihrer von Eliasberg im einzelnen angegebenen Vorschrift wird das in tarierter Platinschale abgewogene Wismutsalz mit ca. 10 ccm Kaliumoxalatlösung, welche etwa 30% des Salzes enthält, versetzt und nach und nach festes Ammonoxalat zugefügt, bis völlige Lösung eintritt. Dann verdünnt man auf etwa 150 ccm, erhitzt auf 70 bis 80° und lässt unter Beibehaltung dieser Temperatur den elektrischen Strom einwirken. Nach sechszehn Stunden wird reine Oxalsäure bis zur sauren Reaktion zugegeben und die Elektrolyse fortgesetzt. Ist nach vierundzwanzig Stunden kein Wismut mehr in der Lösung nachzuweisen, so wäscht man ohne Stromunterbrechung aus, trocknet und wägt.

Dem Aussehen nach soll das auf diese Weise abgeschiedene Metall schön hell und krystallinisch sein und sehr fest an der Schale haften. Jedoch fallen die Resultate infolge partieller Oxydation oft zu hoch aus. Bei Mengen von durchschnittlich 0,17 g Wismut zeigen die Beleganalysen Differenzen bis zu + 0,7%.

[1]) Berl. Ber. 19, p. 1326 (1886).

Dieser Ungenauigkeit will Eliasberg dadurch begegnen, dass er den Niederschlag in der Schale mit Salpetersäure löst, auf dem Wasserbade eindampft und durch Glühen in Wismutoxyd überführt, das alsdann zur Wägung gebracht wird. Dieses Verfahren ist jedoch misslich, einerseits, weil dadurch die Zahl der Manipulationen, mithin die der Fehlerquellen vermehrt wird, anderseits deshalb, weil das Wismutnitrat beim Glühen die Neigung zeigt, zu verspritzen, sodass diese Operation im ganzen kaum als Vorteil angesehen werden kann.

Ein weiterer Übelstand bei dieser Methode ist die lange Dauer der Analyse, verbunden mit einer verhältnismässig hohen Temperatur. Die letztere erfordert, auch wenn die Schale mit einem Uhrglas bedeckt ist, einen öfteren Ersatz des verdampfenden Wassers und ferner eine sorgfältige Regulierung des Gasdruckes, da dieser erfahrungsgemäss innerhalb vierundzwanzig Stunden bedeutenden Schwankungen unterworfen ist. Es ist also eine beständige Überwachung nöthig, was, da die Analyse zum Teil über Nacht gehen muss, mit Schwierigkeiten verknüpft und in den meisten Übungslaboratorien nicht ausführbar ist.

Ueber die Stromverhältnisse ist nur angegeben, dass der Strom sehr schwach sein müsse und von den Verfassern zwei Meidinger-Elemente mit eingeschalteten sechzig Ohm benutzt worden seien. Die Stromstärke dürfte 0,01 Ampère nicht überschritten haben.

Um die unbequem lange Dauer der Elektrolyse abzukürzen, wählte ich bei meinen Versuchen Stromstärken von 0,02 bis 0,03 Amp. Im übrigen verfuhr ich nach der vorhin angegebenen Vorschrift; jedoch verwandte ich statt eines Wismutsalzes das Oxyd Bi_2O_3. Zur Lösung von 0,1 bis 0,2 g Wismutoxyd waren 5 bis 10 g Ammoniumoxalat erforderlich.

Aus meinen Versuchen ergab sich, dass Mengen von ca 0,12 g Wismut in acht bis neun Stunden ziemlich festhaftend ausgeschieden werden. Jedoch erhielt auch ich stets zu hohe Werte, und zwar waren die Differenzen oft beträchtlich und stiegen manchmal bis zu mehreren Prozenten. Die Temperatur von 70 bis 80° muss eingehalten werden, wenn der Niederschlag die erforderliche Dichte haben soll; ferner darf die Stromstärke von 0,03 Ampère nicht überschritten werden. Je geringer die Stromdichte ist, desto fester und heller wird der Niederschlag und desto langsamer geht die Ausscheidung vor

sich. Auftreten von Superoxyd an der Anode habe ich niemals beobachtet.

Als Resultat meiner Untersuchungen über diese Methode ergibt sich, dass sie neben minder gewichtigen Unzuträglichkeiten die allzugrosser Ungenauigkeit der erhaltenen Werte aufweist, mithin den Anforderungen, welche an eine gute elektrolytische Methode zu stellen sind, nicht entspricht.

Versuche mit Lösungen von Wismutammonoxalat. [1])

angewandt g	gefunden g	Temp. °	Stromst. Amp.	Dauer St'den	Ndrschlg. Besch.	Superoxyd	Diff. %	
0,1567	0,1575	70—80	sehr schwach	24	fest	keins	+ 0,5	*)
0,0646	0,0686	75	0,02	6¾	fest	keins	+ 6,0	
0,0712	0,0716	75	0,02	8	locker	keins	+ 0,57	
0,0753	0,0766	45	0,02	6¾	locker	keins	+ 1,9	
0,1051	0,1086	75	0,02	5¼	schwammig	keins	+ 3,7	
0,0976	0,0986	75	0,02	5	schwammig	keins	+ 1,0	
0,1164	0,1172	55	0,02	8¾	locker	keins	+ 0,7	
0,1221	0,1227	75	0,02	8¾	fest	keins	+ 0,5	
0,1480	—	55	0,02	10	schwammig	keins	—	
0,1300	—	55	0,02	7	schwammig	keins	—	
0,2344	—	75	0,02	8	schwammig	keins	—	

*) Die in dieser Reihe angegebenen Zahlen stellen die von Classen, Ludwig und Eliasberg in ihren Beleganalysen mitgeteilten Werte im Mittel dar.

Die bisher besprochenen Methoden kranken alle an dem Fehler, dass das Lösungsmittel im starken Ueberschuss angewandt werden muss, weil die Wismutverbindungen in diesem nicht leicht löslich sind. Nach meinen Beobachtungen ist es aber gerade bei der Elektrolyse des Wismuts von Vorteil, wenn

[1]) Die bei allen Analysen angegebene Stromstärke von 0,02 Amp. ist ein Mittelwert. In Wahrheit schwankte sie zwischen 0,01 und 0,03 Amp. Eine genaue Ablesung auf hundertstel Amp. gestattete das mir damals zur Verfügung stehende Ampèremeter nicht.

das Lösungsmittel in möglichst geringer Menge verwendet werden kann, weil sonst das Metall dazu neigt, sich locker abzuscheiden, sobald Stromstärke und angewandte Menge des Wismuts über ein gewisses, sehr geringes Mass hinausgehen.

Ein Lösungsmittel, das in verhältnismässig geringer Menge die Wismutverbindungen leicht und vollständig löst, ist die Salpetersäure. Es ist daher nicht zu verwundern, dass schon früh Versuche mit salpetersauren Wismutlösungen gemacht worden sind. Alle diese Versuche führten aber zu keinem befriedigenden Resultat, weil Neigung zu Schwammbildung Auftreten von Superoxyd, lange Dauer, kurz, die ganze Reihe der für die Wismutelektrolyse typischen Schwierigkeiten sich in den Weg stellten.

Trotzdem habe ich mein Hauptaugenmerk auf die Verwendung salpetersaurer Lösungen gerichtet, weil die Schwierigkeiten, die sich dabei bieten, mir eher überwindlich schienen, als die der anderen Methoden.

Wichtige Angaben bezüglich des Verhaltens von Wismut in salpetersaurer Lösung bei der Elektrolyse machte schon 1884 Wieland[1]), welcher feststellte, dass es nur bei ganz geringen Strömen, 0,01 bis 0,05 Ampère, gelinge, Wismut aus oxalsaurer oder salpetersaurer Lösung in kompaktem Zustande zu erhalten, dass aber dann die Fällung sehr langsam vor sich gehe; ferner fanden 1893 Smith und Saltar,[2]) deren Versuche auf die Feststellung der günstigsten Menge Salpetersäure gerichtet waren, dass nur soviel Säure zuzusetzen sei, als zur Verhütung der Bildung basischer Salze erforderlich sei. In diesem Falle erhalte man einen festen Metallniederschlag und vollständige Ausfällung; auch werde kein Superoxyd an der Anode gebildet. Dieses trete erst bei Anwesenheit von mehr freier Salpetersäure auf, wobei auch die Fällung unvollständig sei. Sie arbeiteten mit einer Stromstärke von etwa 0,2 Ampère.

Diese Angabe steht nicht im Einklang mit den auf der vorigen Seite erwähnten Erfahrungen Wielands. Auch ich habe die Stromstärke von 0,2 Ampère zu hoch gefunden; meine Versuche in dieser Richtung misslangen alle, weil das Wismut bei mehr als 0,03 Ampère schwammig ausfiel.

Bessere Resultate erhielt ich nach dem folgenden Verfahren: Ich löste Wismutoxyd in abgewogener Menge in kon-

[1]) Berl. Ber. 17 p. 1612.

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Ch. 3 p. 416.

centrierter Salpetersäure, und zwar rechnete ich auf je 0,1 g Bi_2O_3 0,5 bis 1 ccm Säure. Dann verdünnte ich in einem Messkolben, in welchem auch die Auflösung vorgenommen worden war, auf 250 ccm, bei anderen Versuchen auf 500 und 1000 ccm. Mit einer Pipette abgemessene Mengen dieser Lösung gab ich in die Classenschale, füllte zu 200 ccm auf und liess einen Strom von 0,01 bis 0,03 Ampère einwirken. Die Temperatur betrug 40 bis 60°, die Dauer je nach der angewandten Menge (0,05 bis 0,2 g *Bi*) 6 bis 9 Stunden.

In den meisten Fällen waren die Niederschläge, insbesondere gegen Ende der Analyse, dunkel und locker, wodurch zuweilen beim Auswaschen Verluste eintraten. Auch beobachtete ich, entgegen den Erfahrungen von Smith und Saltar, jedesmal das Auftreten von Superoxyd, allerdings in nur geringer Menge. Es wurde durch Zusatz von einigen Tropfen Glycerinlösung entfernt, resp. unterdrückt. In Uebereinstimmung mit Smith und Saltar fand ich, dass Vermehrung des Säuregehalts die Superoxydbildung befördert. Ferner wächst mit der Säuremenge die Neigung des Metalls, schwammig auszufallen.

Erwärmen beschleunigt die Fällung, jedoch ist eine Temperatur von mehr als 60° nicht zweckmässig, weil dabei der Niederschlag teilweise wieder in Lösung gehen kann.

Unter dem Mikroskop stellt sich der Metallniederschlag als eine aus nadelförmigen Kryställchen bestehende dichte Masse dar. Die Abscheidung erfolgt in der Weise, dass die Hauptmenge zu Anfang der Elektrolyse niedergeschlagen wird und die Geschwindigkeit der Ausscheidung stetig abnimmt, sodass es zweckmässig ist, gegen Ende der Elektrolyse die Stromstärke etwas zu erhöhen, um die letzten Anteile schneller zur Ausscheidung zu bringen. Bei einer Gesamtdauer von 8 Stunden wurde bei einem Versuch mit 0,2 g Wismut in der ersten Stunde 0,1 g, in der zweiten 0,04 g, in der dritten 0,02 g Wismut ausgeschieden. Trägt man die Dauer als Abscisse, die ausgeschiedenen Mengen in g als Ordinate in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine anfangs stark ansteigende, dann rasch sich verflachende Curve.

In demselben Masse, als die Geschwindigkeit der Ausscheidung abnimmt, nimmt auch die Dichte und Festigkeit des Metallniederschlags ab, sodass dieser gegen Ende oft schwammig und locker ausfällt.

Versuche, diesem Uebelstand durch Neutralisation der während der Elektrolyse frei gewordenen Säure mit Natron abzuhelfen, blieben ohne Erfolg. Dagegen wurde durch den Zusatz des Alkalis die Menge des entstehenden Superoxyds vermehrt.

In einer andern Reihe von Versuchen, bei welchen ein Teil der Salpetersäure durch organische Säuren ersetzt war, erhielt ich bessere, aber doch keine befriedigenden Resultate. Auch Zusatz von Glycerin in grösseren Mengen brachte keinen erheblichen Vorteil.

Versuche mit salpetersauren Wismutlösungen ohne Zusatz.

angew. g	gefund. g	HNO_3 ccm	Temp. °	Stromstärke Amp.	Dauer Stden.	Ndrschlg. Besch.	Diff. %
0,0826	0,0820	—	20	0,01—0,03	25½	fest	—0,75
0,1190	0,1194	—	20	0,01—0,03	17	fest	+0,35
0,1252	0,1252	—	20	0,01—0,03	22	fest	0,00
0,1312	0,1308	—	20	0,01—0,03	21	fest	—0,31
0,0593	0,0593	—	—	ça 0,2	—	fest	0,00*)
0,0496	0,0489	½	45	0,01—0,03	8½	fest	—1,36
0,0500	0,0492	½	45	0,01—0,03	8¼	fest	—2,0
0,1001	0,1007	1	45	0,01—0,03	7½	dunkel	+0,7
0,1001	0,0999	1	45	0,01—0,03	8½	fest	—0,2
0,1972	0,1972	2	75	0,01—0,03	7½	hell, fest	0,00
0,3944	0,3884	4	75	0,01—0,03	6	fest	—2,0
0,3944	0,3937	4	75	0,01—0,03	5¾	locker	—0,12
0,3944	0,3951	4	75	0,01—0,03	8½	fest	+0,18
0,1972	0,1973	2	75	0,01—0,03	5	dunkel	+0,05

*) Smith und Saltar.

Versuche mit salpetersaurer Wismutlösung unter Zusatz von Eisessig.

angew. g	gefund. g	HNO_3 ccm	Eis-essig ccm	Temp. °	Stromst. Amp.	Dauer St'den.	Ndrschlg. Besch.	Diff. %
0,0372	—	0,4	0,5	20	0,01	16½	dunkel	—
0,0372	—	0,4	1	55	0,01	5	dunkel	—
0,0496	0,0489	0,5	0,2	45	0,01—0,03	6¼	fest	— 1,4
0,1000	0,1002	0,25	0,2	50	0,01—0,03	6½	fest	+ 1,10
0,1000	0,1000	0,25	0,25	50	0,01—0,03	7½	fest	0,00
0,2001	0,2000	0,5	0,15	50	0,01—0,03	9	fest	— 0,05
0,2015	0,2014	0,5	0,5	55	0,01—0,03	6¼	—	— 0,05
0,2015	0,1969	0,5	0,3	55	0,01—0,03	5¼	dunkel	— 2,3

NB. Es bildet sich jedesmal ein dünner Ueberzug von Superoxyd auf der Anode.

Versuche mit salpetersaurer Wismutlösung unter Zusatz von Ameisensäure.

angew. g	gefund. g	HNO_3 ccm	$HCOOH$ ccm (25 %)	Temp. °	Stromst. Amp.	Dauer St'den.	Ndrschlg. Besch.	Diff. %
0,0558	0,0555	0,3	1,5	45	0,01	6	hellgrau	— 0,55
0,0558	0,0564	0,3	12	45	0,01—0,03	7	dunkel	+ 1,10
0,0558	0,0558	0,3	14,5	45	0,01—0,03	7	hellgrau	0,00
0,0558	0,0564	0,3	14,5	45	0,01—0,03	7	hellgrau	+ 1,10
0,0558	0,0554	0,3	16	45	0,01—0,03	7	hellgrau	— 0,74
0,0623	—	0,3	7,2	20	0,01	23	dunkel	—
0,1000	0,1008	0,5	1	45	0,01—0,03	6½	dunkel	+ 0,8

NB. Bei Gegenwart von Ameisensäure wurde kein Superoxyd gebildet.

Der Niederschlag war jedesmal fleckig.

Versuche mit salpetersauren Wismutlösungen unter Zusatz von grösseren Mengen Glycerin.

angew. g	gefund. g	Glycerin ccm	Temp. °	Stromst. Amp.	Ndrschlg. Besch.	Dauer Stunden	Diff. %
0,0992	0,0923	30	50	0,01—0,03	hell, fest	$6^3/_4$	—7,7
0,0992	0,1037	25	50	0,01—0,03	unrein, fest	6	+5,0
0,0992	0,1001	30	50	0,01—0,03	hell, fest	7	+0,9
0,1094	0,1087	30	50	0,01—0,03	hell, fest	$6^1/_2$	—0,6
0,0992	0,0993	30	50	0,01—0,03	hell, fest	$6^1/_2$	+0,1
0,1959	0,1955	5	50	0,03—0,04	hell, fest	6	—0,2
0,1985	—	30	55	0,01—0,03	schwammig	6	—

NB. Superoxyd wurde nicht gebildet.

Die Glycerinlösung bestand aus 1 Teil käuflichem Glycerin und 2 Teilen Wasser.

Bei all diesen Versuchen fielen die Resultate ungleichmässig und unsicher aus. Ich gab es daher auf, durch irgend welche Zusätze zu der Wismutlösung zum Ziele zu gelangen, sondern wählte einen ganz anderen Weg.

Ich stellte Wismutlösungen her, die auf 0,1 g Bi_2O_3 1 bis 0,5 ccm koncentrierte Salpetersäure enthielten und elektrolysierte abgemessene Mengen davon mit Strömen von wenigstens 0,05 Ampère unter Bewegung des Elektrolyten, welche durch die auf Seite 9 beschriebene Vorrichtung bewirkt wurde. In dieser Weise ausgeführt, erforderte die Analyse kaum die Hälfte der Zeit, welche bei den Versuchen ohne Bewegung des Elektrolyten nötig war, und der Niederschlag war bei Einhaltung der unten näher zu besprechenden Bedingungen stets fest und liess sich ohne Verlust auswaschen. Ein weiterer Vorzug des Arbeitens mit bewegtem Elektrolyten ist der, dass sich in salpetersaurer Lösung kein Superoxyd an der Anode bilden kann, weil diese durch die Bewegung immer wieder mit frischen Säureteilchen in Berührung gebracht wird und so das Superoxyd bei seiner leichten Löslichkeit auch in verdünnter Salpetersäure im Entstehen stets wieder gelöst wird, während sich bei ruhender Anode um diese herum eine schützende

Gasschicht bilden kann, welche das Ansetzen von Superoxyd begünstigt.

Auf diese Weise gelingt es, Mengen bis etwa 0,4 g Wismut mit hinreichender Genauigkeit und Sicherheit auszuscheiden. Die Dauer beträgt drei bis vier Stunden bei einer Stromstärke von 0,05 Ampère. Um die Dauer noch mehr abzukürzen, kann man zu Anfang der Elektrolyse mit einer höheren Stromstärke arbeiten, als zur Durchführung der ganzen Analyse statthaft wäre, da sich das Wismut zuerst stets sehr dicht und fest ausscheidet und erst, wenn der grösste Teil des Metalls ausgefällt ist, Neigung zu Schwammbildung zeigt. Man beginnt zweckmässig mit einer Stromstärke von 0,1 Ampère und geht, sobald der Niederschlag sich dunkler zu färben beginnt, was bei mittleren Mengen nach etwa einer Stunde eintritt, auf 0,05 Ampère herunter. Diese Stromstärke behält man dann bis zum Ende der Elektrolyse bei.

Bei Anwendung einer innen gerauhten Kathodenschale erhält man hellere und gleichmässigere Ausscheidung als in glatten Schalen (s. S. 9).

Die Temperatur lässt man am besten allmählich bis auf 50° steigen und behält diese dann bis zur Beendigung der Elektrolyse bei.

Die weitere Behandlung des erhaltenen Wismutniederschlags geschieht wie oben (S. 9) beschrieben.

Versuche mit salpetersauren Wismutlösungen ohne Zusatz bei bewegtem Elektrolyten.

angewandt g *Bi*	gefunden g *Bi*	HNO_3 ccm	Temp. °	Stromst. Amp.	Dauer St'den.	Ndrschlg. Besch.	Diff. %
0,0707	0,0707	0,8	50	0,1; 0,04	1¾	fest, hell	0,00
0,0866	0,0865	0,4	50	0,1; 0,05	—	fest, hell	—0,12
0,0994	0,0990	0,5	50	0,1	2¾	fest	—0,4
0,1059	0,1056	1	50	0,05	3	hell mit dnkl. Rand	—0,3
0,1059	0,1057	1	50	0,1; 0,05	4	hell, fest	—0,19
0,1099	0,1096	0,6	50	0,1; 0,05	2¾	hell, fest	—0,28
0,1099	0,1098	0,6	50	0,15; 0,05	3½	—	—0,1
0,1099	0,1098	0,6	50	0,1; 0,05	2	dunkel	—0,1
0,1348	0,1343	1	50	0,1; 0,05	2½	hell, fest	—0,3
0,1596	0,1598	2	50	0,15; 0,05	2¾	fest, hell	+0,12
0,1667	0,1663	2	50	0,15; 0,05	2¾	fest, hell	—0,25
0,1774	0,1769	0,8	50	0,15; 0,05	3	dunkel	—0,28
0,1774	0,1770	0,8	50	0,15; 0,05	3¼	dunkel	—0,23
0,1774	0,1771	0,8	50	0,15; 0,05	4	fest	—0,16
0,1774	0,1772	0,8	50	0,15; 0,05	3	fest	—0,11
01774	0,1772	0,8	50	0,15; 0,05	3¼	fest	—0,11
0,1774	0,1773	0,8	50	0,15; 0,05	3	dunkel	0,06
0,1988	0,1990	1	50	0,15; 0,05	4	festfleckig	+0,1
0,2166	0,2162	1	50	0,15; 0,05	2½	—	—0,19
0,2198	0,2196	1	50	0,15; 0,05	4	fest	—0,09
0,4266	0,4265	4	50	0,02; 0,05	—	fest	—0,02

NB. Die in der fünften Columne angeführten Zahlen vor dem Semikolon bedeuten die anfängliche Stromstärke, die hinter dem Semikolon die Stromstärke, bei welcher die Elektrolyse zu Ende geführt wurde. (vergl. S. 24.)

Die Spannung betrug stets zwei Volt.

Will man Wismutnitrat als Ausgangsmaterial benutzen, so lässt sich, wie ich ermittelte, als Lösungsmittel das Glycerin mit Vorteil anwenden. Das feste Wismutnitrat löst sich nämlich in einer wässerigen Glycerinlösung leicht und vollständig auf, und zwar in der Kälte. Erst nach längerem Stehen beginnt die Lösung sich zu zersetzen; desgleichen zersetzt sie sich beim Erwärmen.

Die Eigenschaft des Glycerins, verhältnismässig viel Wismutnitrat zu lösen, gibt uns ein Mittel an die Hand, eine Wismutlösung herzustellen, welche das Lösungsmittel nicht im Ueberschuss enthält und den Zusatz freier Säuren vermeidet.

Der auf diese Weise erhaltene Metallniederschlag ist hell und fest, jedoch ist Bewegung des Elektrolyten erforderlich.

Die Dauer der Elektrolyse ist etwa dieselbe wie die bei Anwendung salpetersaurer Lösungen.

Die günstigste Temperatur ist 50°. An der Anode tritt Superoxyd in geringer Menge auf, das jedoch bis zur Beendigung der Elektrolyse stets wieder verschwindet.

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt:

In zwei bis vier Kubikcentimetern einer Glycerinlösung, welche aus zwei Teilen Wasser und einem Teil käuflichem Glycerin bestand, löste ich 0,1 bis 0,3 g Wismutnitrat, verdünnte auf 150 ccm und setzte die Lösung im Classenapparat einem Strome von 0,1 Ampère aus. Die Spannung betrug zwei Volt und die Temperatur wurde allmählich bis auf 50° gesteigert. Ebenso wie aus der Fällung bei salpetersaurer Lösung muss die Stromstärke nach etwa einer Stunde auf 0,05 Ampère verringert werden, da sonst der Niederschlag gegen Ende der Analyse schwammig ausfällt.

Bei Verwendung einer innen mattierten Kathodenschale erhält man hellere und dichtere Niederchläge, als in einer glatten Schale.

Versuche mit Lösungen von $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$ in verdünntem Glycerin bei bewegtem Elektrolyten.

angew. g	gefund. g	Glycerin ccm	Temp. °	Stromst. Amp.	Dauer Stunden	Ndrschl Besch.	Diff. I %	Diff. II %
0,0683	0,0695	2,5	45	0,07 ; 0,05	3¼	dunkel	+0,23	+0,10
0,1277	0,1278	4	60	0,05	4½	fest, hell	+0,07	+0,03
0,1305	0,1302	3	65	0,1 ; 0,07	2½	fest	—0,23	—0,10
0,1557	0,1561	4	60	0,1 ; 0,05	2¼	fest	+0,24	+0,10
0,1516	0,1517	4	50	0,1 ; 0,05	3	fest, hell	+0,06	+0,025
0,1659	0,1660	4	70	0,1 ; 0,05	—	fest	+0,06	+0,025
0,3491	0,3482	12	60	0,25 ; 0,05	2½	fest	—0,26	—0,11
0,3657	0,3647	4	60	0,15 ; 0,05	3¾	fest	—0,28	—0,12

NB. Die unter Diff. I angeführten Prozentzahlen sind auf das Gewicht des berechneten *Bi* bezogen, die unter Diff. II auf das Gewicht des thatsächlich angewandten $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$. Die Zahlen in der dritten Columne bedeuten die zur Lösung verwendeten Mengen der im Text (S. 26) angegebenen Lösung von 1 Teil Glycerin und 2 Teilen Wasser.

In den beiden von mir ausgearbeiteten Bestimmungsweisen des Wismuts liegen zwei elektrolytische Methoden vor, welche den am Anfang dieser Arbeit aufgeführten Grundsätzen für quantitative elektrolytische Bestimmungen entsprechen, während dies bei den in Betracht gezogenen älteren Methoden stets in Bezug auf einen oder mehrere Punkte nicht der Fall ist, sei es, dass, wie bei den Arbeiten von Thomas, Smith und Knerr, die Herstellung der Lösung Schwierigkeiten bietet oder die zur Anwendung kommenden Mengen allzu gering sind, sei es, dass die allzulange Dauer der Analyse ihre praktische Ausführung erschwert, wie dies bei der Classen-Eliasberg'schen Methode der Fall ist, oder dass die Beschaffenheit des erhaltenen Niederschlages zu wünschen übrig lässt, was für fast sämmtliche Methoden gilt, falls ein ganz geringes Mass der angewendeten Mengen überschritten wird.

Von diesen Fehlern sind die beiden von mir vorgeschlagenen Methoden frei, wenn die angegebenen Versuchsbedingungen genau eingehalten werden. Die Ausgangsmaterialien, Wismutoxyd und Wismutnitrat, können in völlig ausreichender Reinheit erhalten werden und sind in den Lösungsmitteln, Salpetersäure bezw. verdünntem Glycerin, leicht löslich.

Die Dauer geht nicht über die durchschnittliche, zur Abscheidung der üblichen Mengen eines Metalls nötige Zeit hinaus und der Metallniederschlag wird in derart fester Form erhalten, dass er ohne Verlust ausgewaschen werden kann.

Die Mengen, in welchen ich das Wismut zur Anwendung brachte, bleiben hinter den bei der Elektrolyse anderer Metallsalze gewöhnlich angewandten Mengen nicht zurück.

Die Elektrolysen wurden im Classen-Apparat ausgeführt unter Benutzung eines Rührwerks. In Bezug auf das letztere könnte geltend gemacht werden, dass das Rührwerk nicht unbedingt zu den allgemein üblichen Hilfsmitteln bei der Elektrolyse gezählt werden könne. Dieser Einwurf ist insofern gerechtfertigt, als allerdings das Rührwerk noch nicht in dem Masse bei der Elektrolyse benutzt wird, als der Bedeutung der Sache entspricht. Während es bei sonstigen, insbesondere technischen elektrolytischen Arbeiten weitgehende Verwendung findet, ist es bei den quantitativen Bestimmungen der Metalle sozusagen noch gar nicht eingeführt. Von welcher Wichtigkeit es aber auch für analytische Arbeiten ist, beweist die vorlie-

gende Arbeit, aus welcher hervorgeht, dass das Rühren während der Elektrolyse der Wismutsalze nicht nur bezüglich der Dauer und der Beschaffenheit des Metallniederschlags günstig wirkt, was ja auch bei vielen anderen Metallen der Fall ist, sondern geradezu als unerlässliche Bedingung für die Ausführung der Elektrolyse anzusehen ist.

Lebenslauf.

Ich, Karl Wimmenauer, wurde geboren am 23. Februar 1873 zu Mühlheim a. d· Ruhr als Sohn des Realschullehrers Dr. Theodor Wimmenauer und seiner Frau Franziska, geb. Soldan.

Meine Konfesssion ist die protestantische.

Meine Schulbildung erhielt ich auf dem Gymnasium in Moers, das ich Ostern 1893 absolvierte.

Nach einer einjährigen maschinentechnischen Thätigkeit in Moers und Mühlheim a. d. Ruhr bezog ich Ostern 1894 die technische Hochschule in Darmstadt, um Elektrotechnik zu studieren, entschloss mich jedoch schon nach einem Semester zum Studium der Chemie.

Mein Aufenthalt an der Hochschule in Darmstadt betrug im Ganzen sieben Semester; im Verlaufe dieser legte ich, im Oktober 1896, die Diplomvorprüfung für Chemie ab und besuchte Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren Berndt, Dr. Chelius, Dr. Dieffenbach, Dr. Dingeldey, Dr. Henneberg, Dr. Kittler, Dr. Kolb, Dr. Krauss, Dr. Lepsius, Dr. Roquette, Dr. Schering, Dr. Staedel, Dr. Wiener, Dr. Wirtz, sowie des Herrn Privatdocenten Dr. Heyl.

Im Herbst 1897 verliess ich die Darmstädter Hochschule um an der Universität Würzburg meine Studien fortzusetzen, insbesondere um im technologischen Institut des Herrn Prof. Dr. L. Medicus zu arbeiten. Im Laufe der beiden Semester, die ich dort zubrachte, besuchte ich die Vorlesungen der Herren Professoren Dr. Hantzsch, Dr. Medicus, Dr. v. Röntgen und Dr. Tafel, ferner, ausser dem Praktikum des Herrn Professor Medicus, das des Herrn Professor v. Röntgen.

Im Herbst 1898 folgte ich einer Aufforderung des Herrn Professor Dieffenbach in Darmstadt, eine Stellung als Assistent im chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der dortigen Hochschule anzunehmen, welche ich noch jetzt innehabe.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Die mündliche Doktor-Prüfung fand am 7. März 1900 statt.